

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
31. Mai 2001 (31.05.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/38471 A1

(51) Internationale Patentklassifikation?: C11D 3/386,
C12N 9/96, 9/98, C11D 3/22, C12N 11/10

10, 6250 Kundl (DE). KOTTWITZ, Beatrix; Urdenbacher Allee 51, 40593 Düsseldorf (DE). NICKELE, Dieter; Donaustrasse 21, 40699 Erkrath (DE). VÖLKEL, Theodor; Am Düsselufer 2, 40699 Erkrath (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/11280

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CN, CZ, DZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, SK, UA, ZA.

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. November 2000 (15.11.2000)

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

— Mit internationalem Recherchenbericht.
— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

(30) Angaben zur Priorität:
199 56 382.9 24. November 1999 (24.11.1999) DE

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: PAATZ, Kathleen; Kürnbergerstrasse 105a, 79650 Schopfheim (DE). PICHLER, Werner; Rofanweg

(54) Title: METHOD FOR PRODUCTION OF ENZYME-CONTAINING MICRO-EMULSIONS AND MICRO-ENCAPSULATED ENZYMES

WO 01/38471 A1 (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ENZYMHALTIGEN MIKROEMULSIONEN UND MIKROVERKAPSELTEIN ENZYMEN

(57) Abstract: A method for the production of micro-encapsulated enzymes is disclosed, which is characterised in that a starch solution, or emulsion and an enzyme solution are mixed together and dispersed. Said method permits a form of preparation for enzymes, in which the enzymes are stabilised and which can be incorporated in washing and cleaning agents, without a significant reduction in enzyme activity.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Herstellung von mikroverkapselten Enzymen beansprucht, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Stärkelösung beziehungsweise - Emulsion und eine Enzymlösung miteinander vermischt und dispergiert. Durch dieses Verfahren wird eine Zubereitungsform für Enzyme zur Verfügung gestellt, in der die Enzyme stabilisiert werden und welche in Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet werden kann, ohne dass sich die Enzymaktivität wesentlich verringert.

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ENZYMHALTIGEN MIKROEMULSIONEN UND MIKROVERKAPSELTEN ENZYMEN

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mikroverkapselten Enzymen, die Verwendung dieser Enzyme in Wasch- und Reinigungsmitteln sowie ein Wasch- und Reinigungsmittel.

Enzyme zur industriellen Weiterverarbeitung werden im Allgemeinen als flüssige Enzymkonzentrate angeboten, die aus einer Fermentationsbrühe isoliert und in aufkonzentrierter Form angeboten werden. Die Stabilität der Enzyme in wässriger Umgebung ist nur begrenzt. Um die erhaltenen Enzymkonzentrate in eine wasserfreie Form zu überführen, kann das Konzentrat z. B. in Gegenwart eines polymeren Bindemittels sprüh-getrocknet werden, worin die getrockneten Enzymteilchen vom Bindemittel aufgenommen werden und sich Aggregate bilden. Zur Herstellung von flüssigen Zubereitungen werden die sprühgetrockneten Partikel redispergiert.

Ein Verfahren zur Herstellung von Enzymdispersionen wird in der WO 94/25560 offenbart. Das dort beschriebene Verfahren umfaßt das Emulgieren einer Enzymzubereitung in einer mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit in Gegenwart eines polymeren Dispersionsstabilisators, wodurch eine stabile Dispersion der wässrigen Enzymteilchen, die wasserfrei eine Teilchengröße mit einem Durchmesser von weniger als 30µm aufweisen, gebildet wird, und Dehydratisieren der dispergierten Teilchen durch azeotrope Destillation. Das wesentliche Merkmal des beschriebenen Verfahrens ist, dass vor, während oder nach dem Dehydratisieren der Teilchen eine organische Flüssigkeit, die weniger flüchtig ist als die nicht mit Wasser mischbare Flüssigkeit und die ausgewählt ist aus Tensiden und mit Wasser mischbaren Flüssigkeiten, zur Dispersion zugefügt wird, und die nicht mit Wasser mischbare Flüssigkeit aus der Dispersion abdestilliert wird, bis die Menge dieser anfangs vorgelegten, nicht mit Wasser mischbaren Flüssigkeit in der verbleibenden Dispersion unterhalb 20 Gew.-% bezogen auf die flüssige Phase der Dispersion, liegt.

In der internationalen Patent-Anmeldung WO 97/24177 wird ein zum Verdünnen mit Wasser geeignetes Detergents-Konzentrat offenbart, das aus einer flüssigen Detergents-Phase und darin dispergierten Enzym-enthaltenden Partikeln besteht. Darin sollen wenigstens 90 Gew.-% der enzymhaltigen Partikel einen Durchmesser von weniger als 30 µm aufweisen und ihrerseits aus einer für Wasser und Verbindungen niedrigen Molekulargewichts durchlässigen, aus einem Kondensationspolymer hergestellten Schale und aus einem, die Enzymkomponente darstellenden Kern bestehen. Das wesentliche Merkmal besteht darin, daß der Kern selbst nicht nur aus Enzym, sondern auch aus einer, mit der umgebenden Flüssigkeit im Gleichgewicht stehenden Detergentsphase und einem Kernpolymer besteht, wobei in den Augenblick, in dem zur Herstellung der Waschflüssigkeit das beanspruchte Detergents-Konzentrat mit Wasser verdünnt wird, dieses Wasser osmotisch in den Partikel-Kern gelangt und mit dem dort bereits befindlichen Wasser kooperiert, um das Partikel um wenigstens das 1,2fache seines Durchmessers anschwellen zu lassen, wodurch das Enzym im Augenblick des Verdünnens in das Waschwasser freigesetzt wird. Dieses Dokument befaßt sich also im wesentlichen damit, einen biophysikalisch optimalen Freisetzungsprozeß zu ermöglichen. Die eigentliche Enzymformulierung steht dabei im Hintergrund.

Die Herstellung von Enzymen in pulvelförmiger Form, zum Beispiel durch Sprühtröcknung oder auch durch Kristallisationsverfahren, führt häufig zu sehr feinen Pulvren mit Teilchengrößen unterhalb 20µm, was aufgrund der möglichen Staubbildung Gesundheitsrisiken durch das Einatmen des Staubes bei der Herstellung und Verarbeitung mit sich bringt. Hinzu kommt, dass bei diesen Trocknungsverfahren ein Teil der enzymatischen Aktivität durch Denaturierung verloren gehen kann.

Ein bedeutendes Anwendungsgebiet für Enzyme sind Wasch- und Reinigungsmittel. In diesen Mitteln werden die Enzyme entweder als feste Bestandteile eingearbeitet oder in Form von flüssigen Formulierungen.

Bei der Herstellung von flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln ist es besonders vorteilhaft und kostengünstig, wenn auch die Ausgangsstoffe in flüssiger beziehungsweise dispergierter Form vorliegen. Für den Einsatz der Enzyme bietet es sich an, direkt die aus der Herstellung erhaltene Enzymkonzentrate einzusetzen. Diese Konzentrate weisen jedoch einen relativ hohen Wasseranteil auf. In flüssigen

Formulierungen besteht ferner die Gefahr, dass die Enzyme zumindest teilweise ihre Aktivität verlieren.

Flüssige Bleichmittel-haltige Formulierungen erfordern, dass der Wassergehalt nur gering ist, um das Bleichmittel zu stabilisieren. Das bedeutet, dass der Wassergehalt der eingesetzten Rohstoffe entsprechend gering sein muß.

Der vorliegenden Erfindung lag demgemäß die Aufgabe zugrunde, eine Zubereitungsform für Enzyme zur Verfügung zu stellen, in der die Enzyme stabilisiert werden und die in Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet werden kann, ohne dass sich die Enzymaktivität wesentlich verringert.

Überraschenderweise wurde festgestellt, dass Enzyme sich in einfacher Weise stabilisieren lassen, indem sie unter Einsatz von wässrigen Stärkelösungen beziehungsweise Stärkeemulsionen mikroverkapselt werden; sie können dann entweder als Mikroemulsionen oder in Form von sprühgetrockneten Produkten den Wasch- und Reinigungsmitteln zugesetzt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zur Herstellung von mikroverkapselten Enzymen, dass dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Stärkelösung beziehungsweise -emulsion und eine Enzylösung miteinander vermischt und dispergiert:

Zur Herstellung von mikroverkapselten Enzymen beziehungsweise Enzymzubereitungen eignen sich wasserlösliche oder in Wasser emulgierbare Stärken beziehungsweise Stärkederivate, wie beispielsweise hydrophobierte Stärken. Beispiele für derartige Stärkederivate sind Maltodextrine, Glucose-Sirupe bzw. dedydratisierte Glucose oder Octenylsuccinat-Stärken. Geeignete Stärken sind z. B. im Handel unter Narlex® ST2 (National Starch) oder Cleargum CO 01® (Roquette) erhältlich.

Die Enzyme können aus beliebigen, für Wasch- und Reinigungsmittel üblichen Enzymen ausgewählt werden. Als Enzyme kommen in erster Linie die aus Mikroorganismen, wie Bakterien oder Pilzen, gewonnenen Proteasen, Lipasen, Amylasen und/oder Cellulasen in Frage, wobei von *Bacillus*-Arten abgeleitete und/ oder erzeugte Proteasen sowie ihre Gemische mit Amylasen bevorzugt sind. Sie werden in bekannter Weise durch

Fermentationsprozesse aus geeigneten Mikroorganismen gewonnen, die zum Beispiel in den deutschen Offenlegungsschriften DE 19 40 488, DE 20 44 161, DE 22 01 803 und DE 21 21 397, den US-amerikanischen Patentschriften US 3 632 957 und US 4 264 738, der europäischen Patentanmeldung EP 006 638 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 91/912792 beschrieben sind. Falls es sich bei der erfindungsgemäß hergestellten Zubereitung um eine proteasehaltige Zubereitung handelt, beträgt die Proteaseaktivität vorzugsweise 150 000 Proteaseeinheiten (PE, bestimmt nach der in *Tenside*, Bd. 7 (1970), S. 125 – 132 beschriebenen Methode) bis 350 000 PE, insbesondere 160 000 PE bis 300 000 PE, pro Gramm Zubereitung.

Die Enzymlösungen werden vorzugsweise als Enzymkonzentrate eingesetzt, wie sie z.B. nach aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren, z.B. durch Mikrofiltration oder Ultrafiltration, erhalten werden können. Sind die Enzymkonzentrate Proteasekonzentrate so kann die Proteaseaktivität bis zu 1 500 000 PE betragen.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden vorzugsweise zunächst eine konzentrierte, wässrige Enzylösung und eine Stärkelösung miteinander vermischt und die Enzylösung unter Einsatz einer Dispergiervorrichtung fein in der Stärkelösung dispergiert. Durch dieses Verfahren werden die Enzyme von Stärkemolekülen umschlossen und dadurch stabilisiert.

Die erfindungsgemäß erhaltenen mikroverkapselten Enzyme können in Form ihrer Dispersionen oder als aufkonzentrierte Produkte in an sich bekannter Weise ihren Verwendungszwecken zugeführt und dort weiter verarbeitet werden.

Sollen die mikroverkapselten Enzyme in fester Form verarbeitet werden, so kann das Wasser mit aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren entfernt werden, wie Sprühtrocknung, Abzentrifugieren oder durch Umsolubilisieren. Die erhaltenen Teilchen haben üblicherweise eine Teilchengröße zwischen 50 und 200 µm.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die mikroverkapselten Enzyme in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß die Verwendung der nach dem zuvor beschriebenen Verfahren erhaltenen mikroverkapselten Enzyme in

Wasch- und Reinigungsmitteln, vorzugsweise in flüssigen bis gelförmigen Bleichmittelhaltigen Wasch- und Reinigungsmitteln.

Noch ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Wasch- und Reinigungsmittel, die Tenside und Buildersubstanzen sowie gegebenenfalls weitere übliche Inhaltsstoffe enthalten, die sich dadurch auszeichnen, dass sie mikroverkapselte Enzyme, wie sie nach dem oben beschriebenen Verfahren erhalten werden können, enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten Tenside, z. B. nichtionische, anionische und amphotere Tenside, und Bleichmittel sowie ggf. weitere übliche Inhaltsstoffe.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann, bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fetalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder

ethoxylierte und propoxylerte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkypolyglycoside genügen der allgemeinen Formel RO(G)_z, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Glycosylierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4. Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglucoside, also Alkylpolyglycoside, in denen der Polyglycosylrest ein Glucoserest und der Alkylrest ein n-Alkylrest ist.

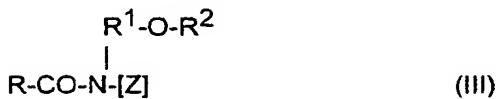
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Der Anteil dieser nichtionischen Tenside liegt vorzugsweise nicht über dem der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere bei nicht mehr als der Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (II),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (III),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können beispielsweise durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Die Tenside können in den erfindungsgemäßigen Reinigungs- oder Waschmitteln insgesamt in einer Menge von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, enthalten sein.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α-sulfonierte Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylysulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxaalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylysulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen bis 5 Gew.-%, üblicherweise von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettal-

kohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Auch beim Einsatz der Bleichmittel ist es möglich, auf den Einsatz von Tensiden und/oder Gerüststoffen zu verzichten, so daß reine Bleichmitteltabletten herstellbar sind. Sollen solche Bleichmitteltabletten zur Textilwäsche eingesetzt werden, ist eine Kombination von Natriumpercarbonat mit Natriumsesquicarbonat bevorzugt, unabhängig davon, welche weiteren Inhaltsstoffe in den Formkörpern enthalten sind. Werden Reinigungs- oder Bleichmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen hergestellt, so können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoësäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoësäuren, aber auch Peroxy- α -Naphtoesäure und Magnesium-monoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ϵ -Phthalimidperoxycapronsäure [Phthaloiminoperoxyhexansäure (PAP)], o-

Carboxybenzamidperoxycapronsäure, N-nonenylamidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbon-säuren, wie 1,12-Diperoxycarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelainsäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure).

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter, und insbesondere bei der Wäschevorbehandlung eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoësäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acyierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acyierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acyierte Glycolurile, insbesondere 1,3,4,6-Tetraacetylglycoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acyierte Phenolsulfonate, insbesondere *n*-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (*n*- bzw. iso-NOBS), acyierte Hydroxycarbonsäuren, wie Triethyl-O-acetylcitrat (TEOC), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Isatosäureanhydrid und/oder Bernsteinsäureanhydrid, Carbonsäureamide, wie N-Methyldiacetamid, Glycolid, acyierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglycoldiacetat, Isopropenylacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 196 16 693 und DE 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP 0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN), acyierte Zuckerdervative, insbesondere Pentaacetylglucose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin bzw. Gluconolacton, Triazol bzw. Triazolderivate und/oder teilchenförmige Caprolactame und/oder Caprolactamderivate, bevorzugt N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcyclolactam und N-Acetylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO-A-94/27970, WO-A-94/28102, WO-A-94/28103, WO-A-95/00526, WO-A-95/14759 und WO-A-95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 16 769 bekannten hydrophil substituierten

Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/14075 beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Ebenso können Nitriderivate wie Cyanopyridine, Nitrilquats, z. B. N-Alkyammoniumacetonitrile, und/oder Cyanamidderivate eingesetzt werden. Bevorzugte Bleichaktivatoren sind Natrium-4-(octanoyloxy)-benzolsulfonat, *n*-Nonanoyl- oder Isononanoxybenzolsulfonat (*n*- bzw. iso-NOBS), Undecenoyloxybenzolsulfonat (UDOBS), Natriumdodecanoxybenzolsulfonat (DOBS), Decanoyloxybenzoësäure (DOBA, OBC 10) und/oder Dodecanoyloxybenzolsulfonat (OBS 12), sowie N-Methylmorpholinum-acetonitril (MMA). Derartige Bleichaktivatoren können im üblichen Mengenbereich von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, enthalten sein.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru - oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Aminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren geeignet, wobei solche Verbindungen bevorzugt eingesetzt werden, die in der DE 197 09 284 A1 beschrieben sind.

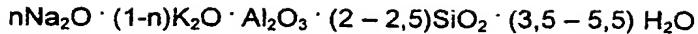
Der Gehalt der Mittel an Bleichmittel kann 1 bis 40 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, betragen, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat oder Percarbonat eingesetzt wird.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten in der Regel einen oder mehrere Builder, insbesondere Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und – wo keine ökologischen Gründe gegen ihren Einsatz sprechen – auch die Phosphate. Letztere sind insbesondere in Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen bevorzugt einzusetzende Gerüststoffe.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und für x bevorzugte Werte 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwischene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallitat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriposphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall-(insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte 1,91 gcm⁻³, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte 2,04 gcm⁻³). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendifosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte 2,33 gcm⁻³, hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat ($\text{KPO}_3)_x$] und ist leicht löslich in Wasser.

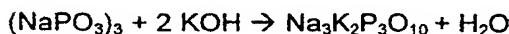
Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte 2,066 gcm^{-3} , Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte 1,68 gcm^{-3} , Schmelzpunkt 48° unter Verlust von 5 H_2O) und 12 Mol. Wasser (Dichte 1,52 gcm^{-3} , Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5 H_2O), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasisches Kaliumphosphat), K_2HPO_4 , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von 1,62 gcm^{-3} und einen Schmelzpunkt von 73–76°C (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19–20% P_2O_5) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39–40% P_2O_5) eine Dichte von 2,536 gcm^{-3} aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasisches Kaliumphosphat), K_3PO_4 , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte 2,56 gcm^{-3} , hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte 2,534 gcm^{-3} , Schmelzpunkt 988°, auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte 1,815–1,836 gcm^{-3} , Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Beide Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf >200° oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygrokopisches Pulver mit der Dichte 2,33 gcm^{-3} dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25° 10,4 beträgt.

Durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermolekulare Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6 H_2O kristallisierendes, nicht hygrokopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})-\text{O}]_n\text{-Na}$ mit $n=3$. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60° ca. 20 g, bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lösung durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%igen Lösung (> 23% P_2O_5 , 25% K_2O) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu vermeiden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderen pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekulmasse von 500 bis 70000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als

Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Geeignet sind weiterhin copolymerische Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymeren der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wässrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten kann von 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%, betragen.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymeren sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose ist, welche ein DE von 100 besitzt. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylenediamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylenediamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen zwischen 3 und 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel flüssige bis gelförmige Mittel.

Lösungsmittel, die in den flüssigen bis gelförmigen Zusammensetzungen eingesetzt werden können, stammen beispielsweise aus der Gruppe ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glycolether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykol-methylether, Diethylenglykolethylether,

Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propyl-ether, Dipropylenglykolmonomethyl-, oder -ethylether, Di-isopropylenglykolmonomethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykolt-butylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel. Lösungsmittel können in den erfundungsgemäßen flüssigen bis gelförmigen Waschmitteln in Mengen zwischen 0,1 und 20 Gew.-%, bevorzugt aber unter 15 Gew.-% und insbesondere unterhalb von 10 Gew.-% eingesetzt werden.

Zur Einstellung der Viskosität können der erfundungsgemäßen Zusammensetzung ein oder mehrere Verdicker bzw. Verdickungssysteme zugesetzt werden. Die Viskosität der erfundungsgemäßen Zusammensetzungen kann mit üblichen Standardmethoden (beispielsweise Brookfield-Viskosimeter RVD-VII bei 20 U/min und 20°C, Spindel 3) gemessen werden und liegt vorzugsweise im Bereich von 100 bis 5000 mPas. Bevorzugte Zusammensetzungen haben Viskositäten von 200 bis 4000 mPas, wobei Werte zwischen 400 und 2000 mPas besonders bevorzugt sind.

Geeignete Verdicker sind anorganische oder polymere organische Verbindungen. Diese meist organischen hochmolekularen Stoffe, die auch Quell(ungs)mittel genannt werden, saugen meist die Flüssigkeiten auf und quellen dabei auf, um schließlich in zähflüssige echte oder kolloide Lösungen überzugehen.

Zu den anorganischen Verdickern zählen beispielsweise Polykieselsäuren, Tonminerale wie Montmorillonite, Zeolithe, Kieselsäuren und Bentonite.

Die organischen Verdicker stammen aus den Gruppen der natürlichen Polymere, der abgewandelten natürlichen Polymere und der vollsynthetischen Polymere.

Aus der Natur stammende Polymere, die als Verdickungsmittel Verwendung finden, sind beispielsweise Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine und Casein.

Abgewandelte Naturstoffe stammen vor allem aus der Gruppe der modifizierten Stärken und Cellulosen. Beispielhaft seien hier Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose sowie Kernmehlether genannt.

Eine große Gruppe von Verdickungsmitteln, die breite Verwendung in den unterschiedlichsten Anwendungsgebieten finden, sind die vollsynthetischen Polymere wie Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide und Polyurethane.

Die Verdicker können in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 2 Gew.-%, und besonders bevorzugt von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die fertige Zusammensetzung, enthalten sein.

Das erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittel kann als weitere übliche Inhaltsstoffe insbesondere Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren, Phosphonate, Enzyme und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farübertragungsinhibitoren, Schaumregulatoren, zusätzliche Bleichaktivatoren, Farb- und Duftstoffe enthalten.

Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

Als Salze von Polyphosphonsäuren werden vorzugsweise die neutral reagierenden Natriumsalze von beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat, Diethylen-triaminpentamethylenphosphonat oder Ethyldiamintetramethylenphosphonat verwendet, die in Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-% eingesetzt werden können.

Die erfindungsgemäßen Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfosäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyrole anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Wird das erfindungsgemäße Mittel als sogenanntes flüssiges bis gelförmiges Waschmittel eingesetzt, enthält es vorzugsweise von 0 bis 20 Gew.-% anionische Tenside, 40 bis 80 Gew.-% nichtionische Tenside, 2 bis 25 Gew.-% Buildermaterialien, 0 bis 20 Gew.-% Bleichmittel, 0 bis 20 Gew.-% Bleichaktivatoren, 0 bis 5 Gew.-% Enzyme, Duftstoffe sowie weitere Inhaltsstoffe.

Beispiel

Zur Herstellung der Mikroemulsionen wurde Stärke in Wasser gelöst. Nach dem Quellen der Stärke wurde eine Proteaselösung mit einer Aktivität von 800.000 PE/g zugefügt. Anschließend wurde die Enzymlösung in der Stärkelösung unter Einsatz eines Dispergierapparates (Dispax® der Firma IKA) fein dispergiert.

Tabelle 1

	Mikroemulsion 1	Mikroemulsion 2	Unbehandeltes Enzymkonzentrat
Enzym	Protease	Protease	Protease
Zusammensetzung (%):			
Stärke Narlex® ST 2 (Hersteller: National Starch)	44	36	0
Wasser aus Stärkelösung	30	24	0
Proteasekonzentrat	26	40	100
Viskosität (mPas)	4300	2900	100
Einsatzmenge (%) im Flüssigwaschmittel Persil Kraftgel® (Hersteller: Henkel KGaA)	0,4	0,26	0,15
Proteasekonzentratmenge (%) im Flüssigwaschmittel	0,10	0,10	0,15

Die Enzymstabilität im Flüssigwaschmittel wurde in einem Test unter verschärften Bedingungen (Temperatur 60°C) getestet, um eine realistische Alterung zu simulieren.

Beide Mikroemulsionen zeigten – wie in Tabelle 2 gezeigt – gegenüber dem unbehandelten Proteasekonzentrat deutliche Stabilitätsvorteile. Für die Mikroemulsion 1 konnte überhaupt kein Abfall der Enzymaktivität nachgewiesen werden. Für die Mikroemulsion 2 zeigte sich ein Aktivitätsverlust von weniger als 10%. Die unbehandelte Enzymprobe weist dagegen einen Aktivitätsverlust von 25 - 30% auf.

Es wurde somit festgestellt, dass die erfindungsgemäß erhaltenen mikroverkapselten Enzyme eine gute Stabilität aufweisen. Insbesondere wurden keine Proteinnachfällungen beobachtet, wie es bei den aus dem Stand der Technik erhaltenen Enzymzubereitungen häufig der Fall ist. Das erhaltene Produkt zeigte ferner eine hellbeige Farbe, so dass keine spezielle Entfärbung mehr erforderlich ist.

Üblicherweise werden die Enzymkonzentrate mit einem Polydiol vermischt, um die Lagerstabilität zu verbessern. Derartige Enzymlösungen mit Polydiol weisen jedoch häufig eine schwarze beziehungsweise braune Farbe auf, was die Entfärbung vor der Weiterverarbeitung in Wasch- und Reinigungsmittel erforderlich macht.

Tabelle 2

	t = 0	60 Min.	90 Min.
Mikroemulsion 1	100	100	100
Mikroemulsion 2	100	96	91
Mikroemulsion 3	100	72	70

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von mikroverkapselten Enzymen, worin eine wässrige Enzymlösung und eine Stärkelösung beziehungsweise Stärkeemulsion miteinander vermischt und die Enzylösung in der Stärkelösung beziehungsweise Stärkeemulsion dispergiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Stärke ausgewählt ist aus hydrophobierten Stärken.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Enzyme ausgewählt sind aus Protease, Amylase, Lipase und/oder Cellulase.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Enzylösung ein aus der Fermentation stammendes Enzymkonzentrat ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erhaltene Dispersion einer Sprühtrocknung unterworfen wird.
6. Verwendung der wasserarmen Enzymzubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 in Wasch- und Reinigungsmitteln.
7. Verwendung nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Wasch- und Reinigungsmittel flüssige bis gelförmige Bleichmittel-haltige Wasch- und Reinigungsmittel sind.
8. Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend Tenside und Buildersubstanzen sowie gegebenenfalls weitere übliche Inhaltsstoffe, **dadurch gekennzeichnet, dass** mikroverkapselte Enzyme erhalten nach einem der Ansprüche 1 bis 5 eingesetzt werden.
9. Mittel nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um ein flüssiges bis gelförmiges Wasch- und Reinigungsmittel handelt.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet, dass es Bleichmittel enthält.**
11. Mittel nach einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass es weiterhin Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farübertragungsinhibitoren, Schaumregulatoren, zusätzliche Bleichaktivatoren, Farb- und Duftstoffe enthält.**
12. Mittel nach einem der Ansprüche 8 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass es von 0 bis 20 Gew.-% anionische Tenside, 40 bis 80 Gew.-% nichtionische Tenside, 2 bis 25 Gew.-% Buldermaterialien, 0 bis 20 Gew.-% Bleichmittel, 0 bis 20 Gew.-% Bleichaktivatoren, 0 bis 5 Gew.-% Enzyme, Duftstoffe sowie weitere Inhaltsstoffe enthält.**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Application No

PCT/EP 00/11280

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER	IPC 7 C11D3/386	C12N9/96	C12N9/98	C11D3/22	C12N11/10
-------------------------------------	-----------------	----------	----------	----------	-----------

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D C12N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 011 169 A (DIEHL FRANCIS LOUVAINNE ET AL) 8 March 1977 (1977-03-08) column 2; claims; examples ---	1,3,4, 6-12
X	US 4 724 208 A (BREWER JACK W ET AL) 9 February 1988 (1988-02-09) column 3; examples 1,2 ---	1-4,6-12
X	DE 20 42 650 A (FUJI PHOTO FILM CO) 4 March 1971 (1971-03-04) page 14 -page 15; example 3 ---	1-6,8-12 -/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 March 2001

Date of mailing of the international search report

26/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pfannenstein, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte: Oral Application No:

PCT/EP 00/11280

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199305 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A96, AN 1993-042671 XP002162817 & JP 04 370197 A (SEIKO EPSON CORP), 22 December 1992 (1992-12-22) abstract ---	1-4,6,8, 9,11
X	WO 99 32612 A (GENENCOR INT) 1 July 1999 (1999-07-01) page 2; claims; example 3 ---	1-6,8, 10,11
X	WO 94 12613 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 9 June 1994 (1994-06-09) claims ---	6-12
X	DE 40 41 752 A (HENKEL KGAA) 25 June 1992 (1992-06-25) claims; examples ---	6-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/11280

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
US 4011169	A 08-03-1977	US BE DE FR GB IT NL	3944470 A 817108 A 2430699 A 2235135 A 1457155 A 1016208 B 7408763 A		16-03-1976 02-01-1975 16-01-1975 24-01-1975 01-12-1976 30-05-1977 31-12-1974
US 4724208	A 09-02-1988	CA CN DE DK JP JP JP MX	1281300 A 86107635 A, B 3636825 A 523686 A 1754919 C 4037717 B 62111684 A 163682 B		12-03-1991 13-05-1987 07-05-1987 05-05-1987 23-04-1993 22-06-1992 22-05-1987 12-06-1992
DE 2042650	A 04-03-1971	JP AT BE CA CH FR GB NL	50022506 B 307600 B 755354 A 921849 A 539684 A 2059312 A 1294557 A 7012803 A		31-07-1975 15-04-1973 01-03-1971 27-02-1973 31-07-1973 28-05-1971 01-11-1972 02-03-1971
JP 4370197	A 22-12-1992	NONE			
WO 9932612	A 01-07-1999	AU EP	2005299 A 1021525 A		12-07-1999 26-07-2000
WO 9412613	A 09-06-1994	AU BR CA CN DE DE EP ES JP US ZA	5572894 A 9307560 A 2150836 A 1090882 A 69311912 D 69311912 T 0672104 A 2104332 T 8503982 T 5480575 A 9309037 A		22-06-1994 01-06-1999 09-06-1994 17-08-1994 07-08-1997 02-01-1998 20-09-1995 01-10-1997 30-04-1996 02-01-1996 02-06-1995
DE 4041752	A 25-06-1992	AT DE DK WO EP ES	121770 T 59105338 D 564476 T 9211347 A 0564476 A 2071478 T		15-05-1995 01-06-1995 04-09-1995 09-07-1992 13-10-1993 16-06-1995

INTERNATIONA RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/11280

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes	IPK 7 C11D3/386 C12N9/96 C12N9/98	C11D3/22	C12N11/10
---	-----------------------------------	----------	-----------

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff: (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C11D C12N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 011 169 A (DIEHL FRANCIS LOUVAINNE ET AL) 8. März 1977 (1977-03-08) Spalte 2; Ansprüche; Beispiele ---	1,3,4, 6-12
X	US 4 724 208 A (BREWER JACK W ET AL) 9. Februar 1988 (1988-02-09) Spalte 3; Beispiele 1,2	1-4,6-12
X	DE 20 42 650 A (FUJI PHOTO FILM CO) 4. März 1971 (1971-03-04) Seite 14 -Seite 15; Beispiel 3 ---	1-6,8-12
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

'L Veröffentlichung, die geeignet ist, einem Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
'P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. März 2001

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

26/03/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pfannenstein, H

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/11280

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199305 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A96, AN 1993-042671 XP002162817 & JP 04 370197 A (SEIKO EPSON CORP), 22. Dezember 1992 (1992-12-22) Zusammenfassung ---	1-4, 6, 8, 9, 11
X	WO 99 32612 A (GENENCOR INT) 1. Juli 1999 (1999-07-01) Seite 2; Ansprüche; Beispiel 3 ---	1-6, 8, 10, 11
X	WO 94 12613 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 9. Juni 1994 (1994-06-09) Ansprüche ---	6-12
X	DE 40 41 752 A (HENKEL KGAA) 25. Juni 1992 (1992-06-25) Ansprüche; Beispiele -----	6-12

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/11280

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4011169 A	08-03-1977	US 3944470 A		16-03-1976
		BE 817108 A		02-01-1975
		DE 2430699 A		16-01-1975
		FR 2235135 A		24-01-1975
		GB 1457155 A		01-12-1976
		IT 1016208 B		30-05-1977
		NL 7408763 A		31-12-1974
US 4724208 A	09-02-1988	CA 1281300 A		12-03-1991
		CN 86107635 A, B		13-05-1987
		DE 3636825 A		07-05-1987
		DK 523686 A		05-05-1987
		JP 1754919 C		23-04-1993
		JP 4037717 B		22-06-1992
		JP 62111684 A		22-05-1987
		MX 163682 B		12-06-1992
DE 2042650 A	04-03-1971	JP 50022506 B		31-07-1975
		AT 307600 B		15-04-1973
		BE 755354 A		01-03-1971
		CA 921849 A		27-02-1973
		CH 539684 A		31-07-1973
		FR 2059312 A		28-05-1971
		GB 1294557 A		01-11-1972
		NL 7012803 A		02-03-1971
JP 4370197 A	22-12-1992	KEINE		
WO 9932612 A	01-07-1999	AU 2005299 A		12-07-1999
		EP 1021525 A		26-07-2000
WO 9412613 A	09-06-1994	AU 5572894 A		22-06-1994
		BR 9307560 A		01-06-1999
		CA 2150836 A		09-06-1994
		CN 1090882 A		17-08-1994
		DE 69311912 D		07-08-1997
		DE 69311912 T		02-01-1998
		EP 0672104 A		20-09-1995
		ES 2104332 T		01-10-1997
		JP 8503982 T		30-04-1996
		US 5480575 A		02-01-1996
		ZA 9309037 A		02-06-1995
DE 4041752 A	25-06-1992	AT 121770 T		15-05-1995
		DE 59105338 D		01-06-1995
		DK 564476 T		04-09-1995
		WO 9211347 A		09-07-1992
		EP 0564476 A		13-10-1993
		ES 2071478 T		16-06-1995